







Surface modified, doped, pyrogenically produced oxides

Patent number: EP1236773
Publication date: 2002-09-04
Inventor: KERNER DIETER DR (DE); MANGOLD HELMUT DR (DE); MEYER JUERGEN DR (DE)
Applicant: DEGUSSA (DE)
Classification:
 - international: C09C1/30; C09C1/36; C09C3/12; C09C1/28; C09C1/36; C09C3/12; (IPC1-7): C09C3/12; C09C1/30; C09C1/36
 - european: C09C1/30D12; C09C1/36D6; C09C1/36D12; C09C3/12
Application number: EP20020002225 20020130
Priority number(s): DE20011009484 20010228

Also published as:

 US2002168524 (A1)
 JP2002321909 (A)
 EP1236773 (A3)
 DE10109484 (A1)

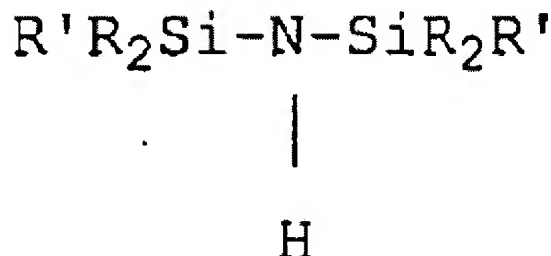
Cited documents:

 EP0995718
 EP0725037

[Report a data error here](#)

Abstract of EP1236773

Novel surface-modified, aerosol-doped, pyrogenically-produced oxides are claimed. Surface-modified, aerosol-doped, pyrogenically-produced oxides are new. An Independent claim is also included for production of the surface-treated oxides by intensively mixing the doped oxide, optionally spraying it with water and/or acid, spraying with surface-modifier, optionally post-mixing for 15-30 minutes and then tempering for 1-6 hours at 100-400 degrees C.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 236 773 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
04.09.2002 Patentblatt 2002/36

(51) Int Cl.7: **C09C 3/12, C09C 1/30,**
C09C 1/36

(21) Anmeldenummer: **02002225.7**

(22) Anmeldetag: **30.01.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• **Kerner, Dieter Dr.**
63450 Hanau (DE)
• **Mangold, Helmut Dr.**
63517 Rodenbach (DE)
• **Meyer, Jürgen Dr.**
63811 Stockstadt/Main (DE)

(30) Priorität: **28.02.2001 DE 10109484**

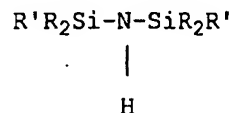
(71) Anmelder: **Degussa AG**
40474 Düsseldorf (DE)

(54) **Oberflächenmodifizierte, dotierte, pyrogen hergestellte Oxide**

(57) Oberflächenmodifizierte, dotierte, pyrogen hergestellte Oxide, die mit einer oder mehreren Verbindungen aus den folgenden Gruppen oberflächenmodifiziert wurden:

h) $X_3Si(CH_2)_m-R'$,
i) $(R)_2XSi(CH_2)_m-R'$,
j) $(R)_2XSi(CH_2)_m-R'$
k) Silazane des Types

a) Organosilane des Types $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$,
 $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$
b) $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1})$, $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$
c) $X_3Si(C_nH_{2n+1})$, $X_3Si(C_nH_{2n+1})$
d) $X_2(R')Si(C_nH_{2n+1})$, $X_2(R')Si(C_nH_{2n+1})$
e) $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$, $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$
f) $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$,
g) $(R'')_x(RO)_ySi(CH_2)_m-R'$,



l) Cyclische Polysiloxane,
m) Polysiloxane beziehungsweise Silikonöle.

EP 1 236 773 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte, dotierte, pyrogen hergestellte Oxide, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

5 [0002] Mittels Aerosol dotierte, pyrogen hergestellte Oxide sind beispielsweise bekannt aus DE 196 50 500 A1.

[0003] Gegenstand der Erfindung sind oberflächenmodifizierte, mittels Aerosol dotierte, pyrogen hergestellte Oxide. Bevorzugt können die oberflächenmodifizierten, mittels Aerosol dotierte, pyrogen hergestellten Oxide dadurch gekennzeichnet sein, dass die Oxide aus der Gruppe SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , B_2O_3 , ZrO_2 , In_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , WO_3 , SnO_2 , GeO_2 sein.

10 [0004] Die Oberflächenmodifizierung kann mit einer oder mehreren Verbindungen aus den folgenden Gruppen erfolgen:

a) Organosilane des Types $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ und $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$

15 R = Alkyl, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-
n = 1 - 20

b) Organosilane des Types $\text{R}'_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ und $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$

20 R = Alkyl, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-
R' = Alkyl, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl -
R' = Cycloalkyl
n = 1 - 20
x+y = 3
25 x = 1,2
y = 1,2

c) Halogenorganosilane des Types $\text{X}_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ und $\text{X}_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$

30 X = Cl, Br
n = 1 - 20

d) Halogenorganosilane des Types $\text{X}_2(\text{R}')\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ und $\text{X}_2(\text{R}')\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$

35 X = Cl, Br
R' = Alkyl, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-
R' = Cycloalkyl
n = 1 - 20

40 e) Halogenorganosilane des Types $\text{X}(\text{R}')_2\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ und $\text{X}(\text{R}')_2\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$

X = Cl, Br
R' = Alkyl, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl-,
R' = Cycloalkyl n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-
45 n = 1 - 20

f) Organosilane des Types $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$

50 R = Alkyl, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-
m = 0,1 - 20
R' = Methyl-, Aryl (zum Beispiel $-\text{C}_6\text{H}_5$, substituierte Phenylreste)
 $-\text{C}_4\text{F}_9$, $-\text{OCF}_2\text{-CHF-CF}_3$, $-\text{C}_6\text{F}_{13}$, $-\text{O-CF}_2\text{-CHF}_2$
 $-\text{NH}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{SCN}$, $-\text{CH=CH}_2$, $-\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$,
 $-\text{N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2$
55 $-\text{OOC(CH}_3\text{)C=CH}_2$
 $-\text{OCH}_2\text{-CH(O)CH}_2$
 $-\text{NH-CO-N-CO-(CH}_2\text{)}_5$
 $-\text{NH-COO-CH}_3$, $-\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{NH-(CH}_2\text{)}_3\text{Si(OR)}_3$

-S_x-(CH₂)₃Si(OR)₃
 -SH
 -NR'R''R''' (R' = Alkyl, Aryl; R'' = H, Alkyl, Aryl; R''' = H, Alkyl, Aryl, Benzyl, C₂H₄NR'''' R'''' mit R''' = A, Alkyl
 und R'''' = H, Alkyl)

5

g) Organosilane des Typs (R'')_x(RO)_ySi(CH₂)_m-R'

R'' = Alkyl x+y = 2
 = Cycloalkyl x = 1,2
 y = 1,2
 m = 0,1 bis 20

R' = Methyl-, Aryl (zum Beispiel -C₆H₅, substituierte Phenylreste)
 -C₄F₉, -OCF₂-CHF-CF₃, -C₆F₁₃, -O-CF₂-CHF₂
 -NH₂, -N₃, -SCN, -CH=CH₂, -NH-CH₂-CH₂-NH₂,
 -N-(CH₂-CH₂-NH₂)₂
 -OOC(CH₃)C = CH₂
 -OCH₂-CH(O)CH₂
 -NH-CO-N-CO-(CH₂)₅
 -NH-COO-CH₃, -NH-COO-CH₂-CH₃, -NH-(CH₂)₃Si(OR)₃
 -S_x-(CH₂)₃Si(OR)₃
 -SH - NR'R''R''' (R' = Alkyl, Aryl; R'' = H,
 Alkyl, Aryl; R''' = H, Alkyl, Aryl, Benzyl, C₂H₄NR'''' R'''' mit R''' = A, Alkyl und
 R'''' = H, Alkyl)

h) Halogenorganosilane des Typs X₃Si(CH₂)_m-R'

X = Cl, Br
 m = 0,1 - 20
 R' = Methyl-, Aryl (zum Beispiel -C₆H₅, substituierte Phenylreste)
 -C₄F₉, -OCF₂-CHF-CF₃, -C₆F₁₃, -O-CF₂-CHF₂
 -NH₂, -N₃, -SCN, -CH=CH₂,
 -NH-CH₂-CH₂-NH₂
 -N-(CH₂-CH₂-NH₂)₂
 -OOC(CH₃)C = CH₂
 -OCH₂-CH(O)CH₂
 -NH-CO-N-CO-(CH₂)₅
 -NH-COO-CH₃, -NH-COO-CH₂-CH₃, -NH-(CH₂)₃Si(OR)₃
 -S_x-(CH₂)₃Si(OR)₃
 -SH

i) Halogenorganosilane des Typs (R)₂Si(CH₂)_m-R'

X = Cl, Br
 R = Alkyl, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-
 m = 0,1 - 20
 R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C₆H₅, substituierte Phenylreste)
 -C₄F₉, -OCF₂-CHF-CF₃, -C₆F₁₃, -O-CF₂-CHF₂
 -NH₂, -N₃, -SCN, -CH=CH₂, -NH-CH₂-CH₂-NH₂,
 -N-(CH₂-CH₂-NH₂)₂
 -OOC(CH₃)C = CH₂
 -OCH₂-CH(O)CH₂
 -NH-CO-N-CO-(CH₂)₅
 -NH-COO-CH₃, -NH-COO-CH₂-CH₃, -NH-(CH₂)₃Si(OR)₃,
 wobei R = Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- sein kann
 -S_x-(CH₂)₃Si(OR)₃, wobei R = Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- sein kann
 -SH

(j) Halogenorganosilane des Types $(R)_2XSi(CH_2)_m-R'$

X = Cl, Br

R = Alkyl

5 m = 0, 1 - 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B. $-C_6H_5$, substituierte Phenylreste)

$-C_4F_9$, $-OCF_2-CHF-CF_3$, $-C_6F_{13}$, $-O-CF_2-CHF_2$

$-NH_2$, $-N_3$, $-SCN$, $-CH=CH_2$, $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$,

$-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$

10 $-OOC(CH_3)C=CH_2$

$-OCH_2-CH(O)CH_2$

$-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$

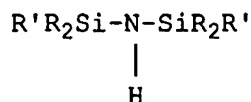
$-NH-COO-CH_3$, $-NH-COO-CH_2-CH_3$, $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$

$-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$

15 $-SH$

(k) Silazane des Types

20



25

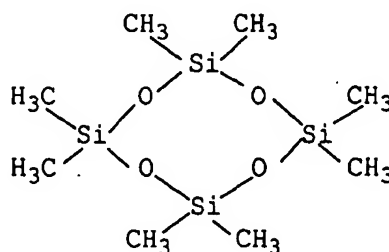
R = Alkyl

R' = Alkyl, Vinyl

30

(1) Cyclische Polysiloxane des Types D 3, D 4, D 5, wobei unter D 3, D 4 und D 5 cyclische Polysiloxane mit 3, 4 oder 5 Einheiten des Typs $-O-Si(CH_3)_2-$ verstanden wird. Z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan = D 4

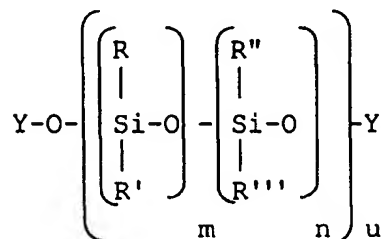
35



40

(m) Polysiloxane beziehungsweise Silikonöle des Types

45



50

$m = 0, 1, 2, 3, \dots \infty$

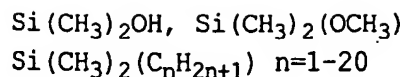
$n = 0, 1, 2, 3, \dots \infty$

$u = 0, 1, 2, 3, \dots \infty$

$Y=CH_3, H, C_nH_{2n+1} \quad n=1-20$

$Y=Si(CH_3)_3, Si(CH_3)_2H$

55



5

R = Alkyl, wie $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste, $(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2$, H
 R' = Alkyl, wie $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste, $(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2$, H
 R'' = Alkyl, wie $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste, $(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2$, H
 R''' = Alkyl, wie $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste, $(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2$, H

10

[0005] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten mittels Aerosol dotierten pyrogen hergestellten Oxide, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man mittels Aerosol dotierte pyrogen hergestellte Oxide in einem geeigneten Mischgefäß vorlegt, unter intensivem Mischen die mittels Aerosol dotierten, pyrogen hergestellten Oxide, gegebenenfalls zunächst mit Wasser und/oder

15

Säure anschließend mit dem Oberflächenmodifizierungsreagenz oder dem Gemisch aus mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht, gegebenenfalls 15 bis 30 Minuten nachmischt und anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden tempert.

[0006] Das eingesetzte Wasser kann mit einer Säure, zum Beispiel Salzsäure, bis zu einem pH-Wert von 7 bis 1 angesäuert sein. Das eingesetzte Oberflächenmodifizierungsreagenz kann in einem geeigneten Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ethanol, gelöst sein. Das Mischen und/oder die Temperung kann in einer Schutzgasatmosphäre, wie zum Beispiel Stickstoff, durchgeführt werden.

20

[0007] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten, mittels Aerosol dotierten pyrogen hergestellten Oxide, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das mittels Aerosol dotierte, pyrogen hergestellte Oxid unter Sauerstoffausschluß möglichst homogen mit Organohalogensilanen vermischt, das Gemisch zusammen mit geringen Wasserdampfmengen und gegebenenfalls zusammen mit einem Inertgas im kontinuierlich ablaufenden Gleichstromverfahren in einem als aufrecht stehenden, rohrförmigen Ofen ausgebildeten Behandlungsraum auf Temperaturen von 200 bis 800 °C, vorzugsweise 400 bis 600 °C, erhitzt, die festen und gasförmigen Reaktionsprodukte voneinander trennt, die festen Produkte gegebenenfalls nachentsäuert und trocknet.

25

[0008] Die mittels Aerosol dotierten, pyrogen hergestellten Oxide können dotierte, pyrogen hergestellte Oxide von Metallen und/oder Metalloiden sein, wobei die Basiskomponente pyrogen, mittels Flammenhydrolyse hergestellte Oxide von Metallen und/oder Metalloiden sind, die mit mindestens einer Dotierungskomponente von 0,00001 bis 20 Gew.-% dotiert sind, die Dotierungsmenge vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10.000 ppm liegen kann, und die Dotierungskomponente ein Metalloid und/oder Metall oder ein Metalloidsalz und/oder Metallsalz oder ein Oxid eines Metalls und/oder Metalloide ist, und die BET-Oberfläche der dotierten Oxide zwischen 5 und 600 m²/g liegt.

35

[0009] Sie können hergestellt werden, indem man in eine Flamme, wie sie zur Herstellung von pyrogenen Oxiden mittels Flammenhydrolyse in bekannter Weise benutzt wird, ein Aerosol einspeist, dieses Aerosol vor der Reaktion mit dem Gasgemisch der Flammenoxidation beziehungsweise Flammenhydrolyse homogen mischt, das Aerosol-Gasgemisch in einer Flamme abreagieren läßt und die entstandenen dotierten pyrogen hergestellten Oxide in bekannter Weise vom Gasstrom abtrennt, wobei als Ausgangsprodukt des Aerosols eine Salzlösung oder Suspension, die die Komponente der zu dotierenden Substanz, die ein Metallsalz oder Metalloidsalz oder Mischungen von beiden oder eine Suspension einer unlöslichen Metall- oder Metalloidverbindung sein kann, enthält, dient, wobei das Aerosol durch Vernebelung mittels einer Zweistoffdüse oder durch einen Aerosolgenerator vorzugsweise nach der Ultraschallmethode oder durch eine andere Art der Aerosolerzeugung hergestellt wird. Ein derartiges Verfahren ist bekannt aus DE 196 50 500 A1.

45

[0010] Das Aerosol kann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung mittels einer Vorrichtung, wie sie in der Figur 1 dargestellt ist, zugeführt werden. Dabei können für die Gas- und Aerosol-Zufuhr auch die Leitungen vertauscht sein.

[0011] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann man das Aerosol mittels einer Ringdüse, die in einem beliebigen Winkel vorzugsweise senkrecht, zum Hauptgasstrom angeordnet ist, zugeführt werden.

50

[0012] Als Basiskomponente können die Metalloide/Metalle Aluminium, Niob, Titan, Wolfram, Zirkon, Germanium, Bor, Indium, Eisen, Vanadium, Wolfram, Zink und/oder Silicium eingesetzt werden.

[0013] Als Dotierkomponente können Metalle und/oder Metalloide und deren Verbindungen, soweit sie in einer flüssigen Lösung löslich oder suspendierbar sind, eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform können Verbindungen von Übergangsmetallen und/oder Edelmetallen eingesetzt werden.

55

[0014] Beispielsweise können Cer- und Kaliumsalze als Dotierungskomponenten eingesetzt werden.

[0015] Das Verfahren der Flammenhydrolyse zur Herstellung von pyrogenen Oxiden ist aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, Seite 464 bekannt.

[0016] Durch die feine Verteilung der Dotierungskomponente im Aerosol, sowie die hohen Temperaturen (1.000 bis 2.400 °C) bei der anschließenden Flammenhydrolyse, bei der die Dotierungskomponenten unter Umständen weiter zerkleinert und/oder aufgeschmolzen werden, liegt das Dotierungsmedium während der Genese des pyrogenen Oxids feinverteilt in der Gasphase vor, so dass ein homogener Einbau der Dotierungskomponente in das pyrogene hergestellte Oxid möglich ist. Durch geeignete Wahl der Ausgangssalze und die Art der Prozeßführung ist aber auch die Erzielung einer in homogenen Verteilung möglich.

[0017] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, alle bekannten pyrogen hergestellten Oxide (zum Beispiel SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , ZnO , In_2O_3 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , GeO_2 , V_2O_5 , SnO_2 , WO_3 , Nb_2O_5) mit anderen Metall- oder Metalloxiden oder deren Mischungen zu dotieren.

[0018] Durch die Wahl geeigneter Dotierungskomponenten kann man die Aggregat- beziehungsweise Agglomeratstruktur des pyrogenen Oxids beeinflussen.

Weiterhin kann man den pH-Wert des pyrogenen Oxids beeinflussen.

[0019] Katalytisch aktive Substanzen (zum Beispiel Cer oder Edelmetalle), die als Dotierungskomponente eingesetzt werden, können - wenn gewünscht - nahezu homogen in dem pyrogenen hergestellten Oxid verteilt werden.

[0020] Auch die Phasenumwandlung bei pyrogen hergestellten Oxiden, beispielsweise von Rutil zu Anatas im pyrogen hergestellten Titanoxid, kann durch Dotierung beeinflusst werden.

[0021] In einer Ausführungsform der Erfindung kann eine mittels Aerosol mit Aluminiumoxid dotierte, pyrogen hergestellte Kieselsäure eingesetzt werden, bei der die Basiskomponente eine pyrogen nach Art der Flammenoxidation oder bevorzugt, der Flammenhydrolyse, hergestellte Kieselsäure ist, die mit einer Dotierungskomponente von 1×10^{-4} und bis 20 Gew. % dotiert ist, wobei die Dotierungsmenge vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10.000 ppm liegt und die Dotierungskomponente ein Salz oder eine Salzmischung des Aluminiums oder eine Suspension einer Aluminiumverbindung oder metallischen Aluminiums oder Mischungen davon ist, wobei die BET-Oberfläche des dotierten Oxides zwischen 5 und 600 m^2/g , bevorzugt im Bereich zwischen 40 und 100 m^2/g , liegt.

[0022] Die Kieselsäure kann eine DBP-Zahl von unter 100g/100g aufweisen.

[0023] Die mittels Aerosol mit Aluminiumoxid dotierten pyrogen hergestellten Kieselsäuren kann hergestellt werden, indem man in eine Flamme, wie sie zur pyrogenen Herstellung von Kieselsäuren nach der Art der Flammenoxidation oder bevorzugt der Flammenhydrolyse benutzt wird, ein Aerosol einspeist, das Aerosol vor der Reaktion mit dem Gasgemisch der Flammenoxidation beziehungsweise Flammenhydrolyse homogen mischt, dann das Aerosol-Gasgemisch in der Flamme abreagieren läßt und die entstandenen mit Aluminiumoxid dotierten pyrogen hergestellten Kieselsäuren in bekannter Weise vom Gasstrom abtrennt, wobei zur Herstellung des Aerosols eine wäßrige Lösung dient, die Salze oder Salzmischungen des Aluminiums oder das Metall selbst in gelöster oder suspensierter Form oder Mischungen davon enthält, wobei das Aerosol durch Vernebelung mittels einer Zweistoffdüse oder durch eine andere Art der Aerosolherstellung, vorzugsweise durch einen Aerosolgenerator nach der Ultraschallvernebelung, hergestellt wird.

[0024] Als Salze können beispielsweise eingesetzt werden: AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

[0025] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten dotierten pyrogen hergestellten Oxide als

- Verbesserung der Oberflächengüte in Beschichtungssystemen
- Verstärkerfüllstoff in Silikonkautschuk, Gummi und Harzen
- Ladungsstabilisator und Rieselformmittel in Tonerpulver
- Rieselformmittel (free-flow-agent)
- Antiblockingmittel, zum Beispiel in Folien
- UV-Blocker, zum Beispiel in Kosmetika
- Verdickungsmittel, zum Beispiel in Lacken und anderen Beschichtungssystemen
- Verdickungsmittel, zum Beispiel in Harzen wie Polyester

[0026] Durch die Oberflächenmodifizierung lassen sich die erfindungsgemäßen Produkte schneller und in höherer Konzentration in organische Systeme wie zum Beispiel Polyesterharz einarbeiten.

Beispiele

[0027] Die Brenneranordnung, die in den Beispielen 1 bis 5 verwendet wird, ist in Figur 1 schematisch dargestellt.

[0028] Gemäß Figur 1 ist das Kernstück der Apparatur der Brenner 1 bekannter Bauart, wie er zur Herstellung von pyrogenen Oxiden üblicherweise verwendet wird.

Der Brenner 1 besteht aus dem Zentralrohr 2, das in die Düse 3, aus welcher der Hauptgasstrom in den Brennerraum strömt und dort abbrennt, mündet. Die innere Düse ist von der weiteren Ringdüse 4 (Manteldüse), aus der zur Vermeidung von Anbackungen Ring- oder Sekundär- Wasserstoff ausströmt, umgeben.

In dem Zentralrohr befindet sich das Axialrohr 5, das einige Zentimeter vor der Düse 3 des Zentralrohrs 2 endet. In das Axialrohr 5 wird das Aerosol eingespeist, wobei auf der letzten Strecke des Zentralrohres 2 der Aerosol-Gasstrom des Axialrohres 5 mit dem Gasstrom des Zentralrohres 2 homogen gemischt wird.

Das Aerosol wird in dem Aerosol-Generator 6 (Ultraschallvernebler) erzeugt. Als Aerosoledukt wird eine wäßrige Salzlösung, die das zu dotierende Metall oder Metalloid als Salz in gelöster oder dispergierter/suspendierter Form enthält, verwendet.

Das von dem Aerosol-Generator 6 erzeugte Aerosol wird mittels eines Traggasstromes durch die Heizzone 7, wo das Wasser verdampft und in der Gasphase kleine Salzkristalle in feinverteilter Form zurückbleiben, geleitet. Eine derartige Vorrichtung ist bekannt aus DE 196 50 500 A1.

Beispiel 1 (Dotierung mit Cer)

[0029] Es werden 4,44 kg/h SiCl_4 bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners eingeführt. In das Zentralrohr werden zusätzlich 3 Nm^3/h Primär-Wasserstoff und 8,0 Nm^3/h Luft eingespeist. Das Gasgemisch strömt aus der inneren Düse des Brenners und brennt in den Brennerraum und das sich daran anschließende wassergekühlte Flammrohr.

In die Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen an den Düsen 0,5 Nm^3/h Manteloder Sekundär-Wasserstoff eingespeist.

In den Brennerraum werden zusätzlich 12 Nm^3/h Sekundär-Luft eingespeist.

[0030] Aus dem Axialrohr strömt das Aerosol in das Zentralrohr. Das Aerosol ist ein Cersalz-Aerosol, welches durch Ultraschallvernebelung einer 5 % wäßrigen Cer(III)-Chlorid-Lösung in dem Aerosol-Generator in einer Menge von 210 g/h erzeugt wird.

[0030] Das Cersalz-Aerosol wird mit Hilfe des Traggases von 0,5 Nm^3/h Luft durch eine beheizte Leitung geführt, wobei das Aerosol bei Temperaturen um ca. 180 °C in ein Gas und ein Salzkristall-Aerosol übergeht.

[0031] Am Brennmund beträgt die Temperatur des Gasgemisches (SiCl_4 -Luft-Wasserstoff, Aerosol) 180 °C.

[0032] Die Reaktionsgase und die entstandene mit Cer dotierte, pyrogen hergestellte Kieselsäure werden durch Anlegen eines Unterdrucks durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Gasstrom abgetrennt.

[0033] Die dotierte, pyrogen hergestellte Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft die anhaftenden Salzsäurereste von der Kieselsäure entfernt.

[0034] Die BET-Oberfläche der dotierten, pyrogen hergestellten Kieselsäure beträgt 143 m^2/g .

Die Herstellparameter sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

[0035] Weitere analytische Daten der erhaltenen pyrogenen Kieselsäure sind in der Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 2 (Dotierung mit Cer)

[0036] Es werden 4,44 kg/h SiCl_4 bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners eingeführt. In das Zentralrohr werden zusätzlich 3 Nm^3/h Primär-Wasserstoff und 8,7 Nm^3/h Luft eingespeist. Das Gasgemisch strömt aus der inneren Düse des Brenners und brennt in den Brennerraum und das sich daran anschließende wassergekühlte Flammrohr.

In die die Zentraldüse umgebende Manteldüse werden zur Vermeidung von Anbackungen an den Düsen 0,5 Nm^3/h Manteloder Sekundär-Wasserstoff eingespeist. In den Brennerraum werden zusätzlich 12 Nm^3/h Sekundär-Luft eingespeist.

[0037] Aus dem Axialrohr strömt das Aerosol in das Zentralrohr. Das Aerosol ist ein Cersalz-Aerosol, welches durch Ultraschallvernebelung aus einer 5 % wäßrigen Cer(III)-Chlorid-Lösung im Aerosol-Generator in einer Menge von 205 g/h erzeugt wird.

[0038] Das Cersalz-Aerosol wird mit Hilfe des Traggases von 0,5 Nm^3/h Luft durch eine beheizte Leitung geführt, wobei das Aerosol bei Temperaturen um ca. 180 °C in ein Gas und ein Salzkristall-Aerosol übergeht.

[0039] Am Brennmund beträgt die Temperatur des Gasgemisches (SiCl_4 -Luft-Wasserstoff, Aerosol) 180 °C.

[0040] Die Reaktionsgase und die entstandene mit Cer dotierte, pyrogen hergestellte Kieselsäure werden durch Anlegen eines Unterdrucks durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Gasstrom abgetrennt.

[0041] Die dotierte, pyrogene Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft die anhaftende Salzsäurereste von der pyrogenen Kieselsäure entfernt.

[0042] Die BET-Oberfläche der dotierten pyrogenen Kieselsäure beträgt 217 m^2/g .

Die Herstellparameter sind in der Tabelle 1 zusammengefasst. Weitere analytische Daten der erhaltenen pyrogenen

Kieselsäure sind in der Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 3 (Dotierung mit Kaliumsalzen)

- 5 [0043] Es werden 4,44 kg/h SiCl_4 bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners eingeführt. In das Zentralrohr werden zusätzlich 3 Nm^3/h Primär-Wasserstoff und 8,7 Nm^3/h Luft eingespeist. Das Gasgemisch strömt aus der inneren Düse des Brenners und brennt in den Brennerraum und das sich daran anschließende wassergekühlte Flammrohr.
- 10 In die die Zentralsdüse umgebende Manteldüse werden zur Vermeidung von Anbackungen an den Düsen 0,5 Nm^3/h Manteloder Sekundär- Wasserstoff eingespeist.
- [0044] Aus dem Axialrohr strömt das Aerosol in das Zentralrohr. Das Aerosol ist ein Kaliumsalz-Aerosol, welches durch Ultraschallvernebelung einer 0,5 % wäßrigen Kaliumchlorid-Lösung in dem Aerosol-Generator in einer Menge von 215 g/h erzeugt wird.
- 15 [0045] Das Kaliumsalz-Aerosol wird mit Hilfe des Traggases von 0,5 Nm^3/h Luft durch eine beheizte Leitung geführt, wobei das Aerosol bei Temperaturen um 180 °C in ein Gas und ein Salzkristall-Aerosol übergeht.
- [0046] Am Brennmund beträgt die Temperatur des Gasgemisches (SiCl_4 -Luft-Wasserstoff, Aerosol) 180 °C.
- [0047] Die Reaktionsgase und die entstandene mit Kalium dotierte, pyrogen hergestellte Kieselsäure werden durch Anlegen eines Unterdrucks durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Gasstrom abgetrennt.
- 20 [0048] Die dotierte pyrogene Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft die anhaftenden Salzsäurereste von der pyrogenen Kieselsäure entfernt.
- Die BET-Oberfläche der dotierten pyrogenen Kieselsäure beträgt 199 m^2/g .
- Die Herstellparameter sind in der Tabelle 1 zusammengefasst. Weitere analytische Daten der erhaltenen Kieselsäure sind in der Tabelle 2 angegeben.
- 25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1
Experimentelle Bedingungen bei der Herstellung dotierter pyrogener Kieselsäuren.

Nr.	SiCl ₄ kg/h	Primär- luft Nm ³ /h	Sek- luft Nm ³ /h	H ₂ Kern Nm ³ /h	H ₂ Mantel Nm ³ /h	N ₂ Mantel Nm ³ /h	Gas- Temp. C	Salz- lösung	Aerosol menge kg/h	Luft Aerosol Nm ³ /h	BET m ² /g
1	4,44	8,0	12	3	0,5	0,3	180	5%CeCl ₃	0,210	0,5	143
2	4,44	8,7	12	3	0,5	0,3	180	5%CeCl ₃	0,205	0,5	217
3	4,44	8,7	12	3	0,5	0,3	180	0,5%KCL	0,215	0,5	199

Erläuterung: Primärluft = Luftmenge im Zentralrohr; Sek-Luft = Sekundärluft; H₂-Kern = Wasserstoff im Zentralrohr; Gas-Temp. Gastemperatur an der Düse des Zentralrohres; Aerosolmenge = Massenstrom der in Aerosolform überführten Salzlösung; Luft-Aerosol = Traggasmenge (Luft) des Aerosols

Tabelle 2

Analytische Daten der nach Beispiel 1 bis 3 erhaltenen Proben

Nr.	BET (m ² /g)	Ce Gew. µg/g	K Gew. µg/g	Cl- Gehalt ppm	TV Gew. %	GV Gew. %	Cl ppm	Grindo meter µm	Sedi Vol Vol%	Effekt ivität	pH 4% Sus.	Stampf dichte g/l	Verdickung in Ludopal (mPas)
Dotierung mit Cersalz und Vergleichsbeispiele													
1	143	1860	< 5		0,09	1,33		20	0	690	3,93	26	1990
2	217	2350	< 5	112	0,22	2,23	112	40	50	548	3,67	29	3680
Dotierung mit Kaliumsalz und Vergleichsbeispiel													
3	199		300	55	0,32	1,86	55	60	50	451	4,83	32	2575

Erläuterung: Cergehalt als Ce in µg/g (ppm); Kaliumgehalt als K in µg/g (ppm); TV = Trocknungsverlust (2h bei 105 °C, in Anlehnung an DIN/ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21); GV = Glühverlust (2h bei 1000 °C, in Anlehnung an DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23, bezogen auf die 2h bei 105 °C getrocknete Substanz); Grindometer = Grindometerwert; Sedi-Vol = Sedimentvolumen; Effektivität = Trübungsmessung; Die Methode der Effektivitätsbestimmung (Trübungsmessung) ist beschrieben in Patentschrift DE 44 00 170; die nach der gleichen Methode hergestellte Suspension wird nach weiteren 5 Minuten Wartezeit zur Sedimentvolumenbestimmung benutzt; Stampfdichte in Anlehnung an DIN/ISO 787/IX, JIS K 5101/18 (nicht gesiebt). Verdickung in Polyester-Bezugssystem: Beschrieben in EP-A

0 015 315

Beispiel 4

[0049] Herstellung einer mittels Aerosol mit Aluminiumoxid dotierten pyrogen hergestellten Kieselsäure mit niedriger BET-Oberfläche.

5 **[0050]** 5,25 kg/h SiCl_4 werden bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr 2 des Brenners 1 bekannter Bauart überführt. In das Zentralrohr 2 werden zusätzlich 3,47 Nm^3/h (Primär-) Wasserstoff und 3,76 Nm^3/h Luft sowie 0,95 Nm^3/h Sauerstoff eingespeist. Das Gasgemisch strömt aus der Düse 3 des Brenners 1 und brennt in den Brennerraum und das daran anschließende wassergekühlte Flammrohr.

10 **[0051]** In die Ringdüse 4 werden 0,5 Nm^3/h (Mantel- oder Sekundär-) Wasserstoff und 0,3 Nm^3/h Stickstoff eingespeist.

[0052] In den Brennerraum werden noch zusätzlich 20 Nm^3/h (Sekundär-) Luft eingespeist.

[0053] Aus dem Axialrohr 5 strömt der zweite Gasstrom in das Zentralrohr 2.

15 **[0054]** Der zweite Gasstrom besteht aus dem Aerosol, das durch Ultraschallvernebelung von AlCl_3 -Lösung in der separaten Vernebelungseinheit 6 erzeugt wird. Der Aerosolgenerator 6 vernebelt dabei 460 g/h 2,29-prozentige wäßrige Aluminiumchloridlösung. Das Aluminiumchloridaerosol wird mit Hilfe des Traggases von 0,5 Nm^3/h Luft durch die geheizte Leitung geführt, wobei das wäßrige Aerosol bei Temperaturen um ca. 180 °C in ein Gas und ein Salzkristall übergeht.

[0055] Am Brennermund beträgt die Temperatur des Gasgemisches (SiCl_4 -Luft-Wasserstoff, Wasser-Aerosol) 180 °C.

20 **[0056]** Die Reaktionsgase und die mittels Aerosol mit Aluminiumoxid dotierte pyrogen hergestellte Kieselsäure werden durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt. Dabei wird der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Zyklon wird der Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.

[0057] Die mittels Aerosol mit Aluminiumoxid dotierte pyrogen hergestellte Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft noch anhaftende Salzsäurereste von der Kieselsäure entfernt.

25 **[0058]** Die mit BET-Oberfläche der mittels Aerosol mit Aluminiumoxid dotierten pyrogenen Kieselsäure beträgt 55 m^2/g .

[0059] Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Weitere analytische Daten der Kieselsäure werden in Tabelle 4 angegeben.

30

Beispiel 5

[0060] Herstellung einer mittels Aerosol mit Aluminiumoxid dotierten pyrogen hergestellten Kieselsäure mit hoher BET-Oberfläche.

35 **[0061]** 4,44 kg/h SiCl_4 werden bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr 2 des Brenners 1 bekannter Bauart überführt. In das Zentralrohr 2 werden zusätzlich 3,15 Nm^3/h (Primär-) Wasserstoff und 8,2 Nm^3/h Luft eingespeist. Das Gasgemisch strömt aus der Düse 3 des Brenners 1 und brennt in den Brennerraum und das daran anschließende wassergekühlte Flammrohr.

40 **[0062]** In die Ringdüse 4 werden 0,5 Nm^3/h (Mantel- oder Sekundär-) Wasserstoff und 0,3 Nm^3/h Stickstoff eingespeist.

[0063] In den Brennerraum werden noch zusätzlich 12 Nm^3/h (Sekundär-) Luft eingespeist.

[0064] Aus dem Axialrohr 5 strömt der zweite Gasstrom in das Zentralrohr 2.

45 **[0065]** Der zweite Gasstrom besteht aus dem Aerosol, das durch Ultraschallvernebelung von AlCl_3 -Lösung in der separaten Vernebelungseinheit 6 erzeugt wird. Der Aerosolgenerator 6 vernebelt dabei 450 g/h 2,29-prozentige wäßrige Aluminiumchloridlösung. Das Aluminiumchloridaerosol wird mit Hilfe des Traggases von 0,5 Nm^3/h Luft durch die geheizte Leitung geführt, wobei das wäßrige Aerosol bei Temperaturen um ca. 180 °C in ein Gas und ein Salzkristall übergeht.

[0066] Am Brennermund beträgt die Temperatur des Gasgemisches (SiCl_4 -Luft-Wasserstoff, Wasser-Aerosol) 180 °C.

50 **[0067]** Die Reaktionsgase und die mittels Aerosol mit Aluminiumoxid dotierte pyrogen hergestellte Kieselsäure werden durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt. Dabei wird der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Zyklon wird der Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.

[0068] Die mittels Aerosol mit Aluminiumoxid dotierte pyrogen hergestellte Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft noch anhaftende Salzsäurereste von der Kieselsäure entfernt.

55 **[0069]** Die mit BET-Oberfläche der mittels Aerosol mit Aluminiumoxid dotierten pyrogenen Kieselsäure beträgt 203 m^2/g .

[0070] Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Weitere analytische Daten der Kieselsäure werden in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 3

Experimentelle Bedingungen bei der Herstellung von mit Aluminiumoxid dotierter pyrogener Kieselsäure

Nr.	SiCl ₄ kg/h	Primär- luft Nm ³ /h	O ₂ Kern Nm ³ /h	Sek- luft Nm ³ /h	H ₂ Kern Nm ³ /h	H ₂ Mantel Nm ³ /h	N ₂ Mantel Nm ³ /h	Gas- Temp. °C	Salz- lösung	Aerosol menge kg/h	Luft Aerosol Nm ³ /h	BET m ² /g
4	5,25	3,76	0,95	20	3,47	0,5	0,3	156	2,29% wäßrige AlCl ₃	0,46	0,5	55
5	4,44	8,2	0	12	3,15	0,5	0,3	180	2,29% wäßrige AlCl ₃	0,45	0,5	203

Erläuterung: Primärluft = Luftmenge im Zentralrohr; Sek-Luft = Sekundärluft; H₂-Kern = Wasserstoff im Zentralrohr; Gas-Temp. = Gastemperatur an der Düse des Zentralrohrs; Aerosolmenge = Massenstrom der in Aerosolform überführten Salzlösung; Luft-Aerosol = Traggasmenge (Luft) des Aerosols;

Tabelle 4

Analytische Daten der nach Beispiel 1 bis 2 erhaltenen Proben

	BET m ² /g	pH-Wert 4% Sus.	Stampf- dichte g/l	DBP- Absorption g/100g	Al ₂ O ₃ -Gehalt Gew. %	SiO ₂ -Gehalt Gew. %	Chlorid- gehalt ppm
Beispiel Nr. 4	55	4,39	94	81	0,187	99,79	89
Beispiel Nr. 5	203	4,15	24	326	0,27	99,67	
Dazu im Vergleich							
Aerosil OX 50	50	3,8 bis 4,8	130	ca. 160	< 0,08	> 99,8	< 250

Erläuterung: pH 4% Sus. = pH-Wert der vierprozentigen wäßrigen Suspension

[0071] Ein Oxid gemäß Beispiel 4 wird in einem geeigneten Mischgefäß unter intensivem Mischen, gegebenenfalls

EP 1 236 773 A2

zunächst mit Wasser oder verdünnter Säure und anschließend mit einem oder mehreren oder einem Gemisch aus mehreren Oberflächenmodifizierungs-reagentien (Hydrophobierungsmittel) besprüht, gegebenenfalls 15 bis 30 Minuten nachgemischt und bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 0,5 - 6 h getempert. Die Temperung kann unter Schutzgas erfolgen.

5 [0072] Die angewandten Mengenverhältnisse sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

Die physikalisch-chemischen Kenndaten der erhaltenen oberflächenmodifizierten Oxide sind in der Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 5

Bezeichnung	Hydrophob. mittel*	Teile/100 Teile Oxid	H ₂ O-Zusatz Teile/ 100 Teile Oxid	Temperzeit (h)	Temper-Temperatur (°C)
Beispiel 6	Si 108	5	1 **	2	120
Beispiel 7	HMDS	5	1	2	140
Beispiel 8	HMDS	10	2	2	140
Beispiel 9	PDMS	7,5	--	2	400
Beispiel 10	AMEO	7	2	3	130

* Si 108: Octyltrimethoxysilan

HMDS: Hexamethyldisilazan

PDMS: Polydimethylsiloxan, hier Rhodorsil 47 V 100

AMEO: γ-Aminopropyltriethoxysilan

** Hier wurde anstelle von H₂O 0,01 n HCL eingesetzt

Tabelle 6

Physikalisch-chemische Daten der hergestellten Oxide						
Bezeichnung	BET-Oberfläche (m ² /g)	PH-Wert	Stampfdichte (g/l)	C-Gehalt (%)	Trocknungsverlust (%)	Glühverlust (%)
Beispiel 6	46	6,4	92	2,0	0,8	2,9
Beispiel 7	51	7,2	104	0,8	0,1	0,9
Beispiel 8	48	6,2	107	0,9	0,2	0,8
Beispiel 9	45	7,2	104	2,0	0,1	2,1
Beispiel 10	49	9,6	94	1,1	0,8	2,0

Patentansprüche

1. Oberflächenmodifizierte, mittel Aerosol dotierte, pyrogen hergestellte Oxide.
2. Oberflächenmodifizierte, mittels Aerosol dotierte, pyrogen hergestellte Oxide, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxide Oxide aus der Gruppe Gruppe SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, BeO₃, ZrO₂, In₂O₃, ZnO, Fe₂O₃, Nb₂O₅, V₂O₅, WO₃, SnO₂, GeO₂ sind.
3. Oberflächenmodifizierte mittels Aerosol dotierte pyrogen hergestellte Oxide gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, das sie mit einer oder mehreren Verbindungen aus den folgenden Gruppen oberflächenmodifiziert sind:

a) Organosilane des Types (RO)₃Si(C_nH_{2n+1}) und (RO)₃Si(C_nH_{2n-1})

R = Alkyl

n = 1 - 20

b) Organosilane des Types R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1}) und (RO)₃Si(C_nH_{2n+1})

- 5
 R = Alkyl
 R' = Alkyl
 R' = Cycloalkyl
 n = 1 - 20
 x+y = 3
 x = 1,2
 y = 1,2
- 10
 c) Halogenorganosilane des Types $X_3Si(C_nH_{2n+1})$ und $X_3Si(C_nH_{2n-1})$
 X = Cl, Br
 n = 1 - 20
- 15
 d) Halogenorganosilane des Types $X_2(R')Si(C_nH_{2n+1})$ und $X_2(R')Si(C_nH_{2n-1})$
 X = Cl, Br
 R' = Alkyl
 R' = Cycloalkyl
 n = 1 - 20
- 20
 e) Halogenorganosilane des Types $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$ und $X(R')_2Si(C_nH_{2n-1})$
 X = Cl, Br
 R' = Alkyl
 R' = Cycloalkyl
 n = 1 - 20
- 25
 f) Organosilane des Types $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$
 R = Alkyl
 m = 0,1 - 20
 R' = Methyl-, Aryl (z.B. $-C_6H_5$, substituierte Phenylreste)
 $-C_4F_9$, $-OCF_2-CHF-CF_3$, $-C_6F_{13}$, $-O-CF_2-CHF_2$
 $-NH_2$, $-N_3$, $-SCN$, $-CH=CH_2$, $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$
 $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$
 $-OOC(CH_3)C=CH_2$
 $-OCH_2-CH(O)CH_2$
 $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$
 $-NH-COO-CH_3$, $-NH-COO-CH_2-CH_3$, $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$
 $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$
 $-SH$
 $-NR'R''R'''$ ($R' = \text{Alkyl, Aryl}$; $R'' = H, \text{Alkyl, Aryl}$; $R''' = H, \text{Alkyl, Aryl, Benzyl, } C_2H_4NR''''$ R'''' mit $R''' = A, \text{Alkyl}$ und $R'''' = H, \text{Alkyl}$)
- 30
 g) Organosilane des Typs $(R'')_x(RO)_ySi(CH_2)_m-R'$
 $R'' = \text{Alkyl}$ $x+y = 2$
 $= \text{Cycloalkyl}$ $x = 1,2$
 $y = 1,2$
 $m = 0,1 \text{ bis } 20$
- 35
 R' = Methyl-, Aryl (z.B. $-C_6H_5$, substituierte Phenylreste)
 $-C_4F_9$, $-OCF_2-CHF-CF_3$, $-C_6F_{13}$, $-O-CF_2-CHF_2$
 $-NH_2$, $-N_3$, $-SCN$, $-CH=CH_2$, $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$,
 $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$
- 40
 45
 50
 55

$-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$
 $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{O})\text{CH}_2$
 $-\text{NH-CO-N-CO-(CH}_2)_5$
 $-\text{NH-COO-CH}_3, -\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3, -\text{NH-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$
 $-\text{S}_x\text{-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$
 $-\text{SH}$
 $-\text{NR}'\text{R}''\text{R}'''$ ($\text{R}' = \text{Alkyl, Aryl; R}'' = \text{H, Alkyl, Aryl; R}''' = \text{H, Alkyl, Aryl, Benzyl, C}_2\text{H}_4\text{NR}''''$ mit $\text{R}'''' = \text{A, Alkyl und R}'''' = \text{H, Alkyl}$)

h) Halogenorganosilane des Types $\text{X}_3\text{Si(CH}_2)_m\text{-R}'$

$\text{X} = \text{Cl, Br}$
 $m = 0, 1 - 20$
 $\text{R}' = \text{Methyl-, Aryl (z.B. -C}_6\text{H}_5, \text{substituierte Phenylreste)}$
 $-\text{C}_4\text{F}_9, -\text{OCF}_2\text{-CHF-CF}_3, -\text{C}_6\text{F}_{13}, -\text{O-CF}_2\text{-CHF}_2$
 $-\text{NH}_2, -\text{N}_3, -\text{SCN, -CH=CH}_2,$
 $-\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2,$
 $-\text{N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2$
 $-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$
 $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{O})\text{CH}_2$
 $-\text{NH-CO-N-CO-(CH}_2)_5$
 $-\text{NH-COO-CH}_3, -\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3, -\text{NH-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$
 $-\text{S}_x\text{-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$
 $-\text{SH}$

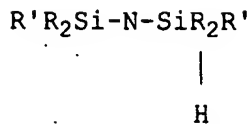
i) Halogenorganosilane des Types $(\text{R})\text{X}_2\text{Si(CH}_2)_m\text{-R}'$

$\text{X} = \text{Cl, Br}$
 $\text{R} = \text{Alkyl, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-}$
 $m = 0, 1 - 20$
 $\text{R}' = \text{Methyl-, Aryl (z.B. -C}_6\text{H}_5, \text{substituierte Phenylreste)}$
 $-\text{C}_4\text{F}_9, -\text{OCF}_2\text{-CHF-CF}_3, -\text{C}_6\text{F}_{13}, -\text{O-CF}_2\text{-CHF}_2$
 $-\text{NH}_2, -\text{N}_3, -\text{SCN, -CH=CH}_2, -\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2,$
 $-\text{N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2$
 $-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$
 $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{O})\text{CH}_2$
 $-\text{NH-CO-N-CO-(CH}_2)_5$
 $-\text{NH-COO-CH}_3, -\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3, -\text{NH-}$
 $(\text{CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$
 $-\text{S}_x\text{-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$
 $-\text{SH}$

j) Halogenorganosilane des Types $(\text{R})_2\text{XSi(CH}_2)_m\text{-R}'$

$\text{X} = \text{Cl, Br}$
 $\text{R} = \text{Alkyl}$
 $m = 0, 1 - 20$
 $\text{R}' = \text{Methyl-, Aryl (z.B. -C}_6\text{H}_5, \text{substituierte Phenylreste)}$
 $-\text{C}_4\text{F}_9, -\text{OCF}_2\text{-CHF-CF}_3, -\text{C}_6\text{F}_{13}, -\text{O-CF}_2\text{-CHF}_2$
 $-\text{NH}_2, -\text{N}_3, -\text{SCN, -CH=CH}_2, -\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2,$
 $-\text{N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2$
 $-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$
 $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{O})\text{CH}_2$
 $-\text{NH-CO-N-CO-(CH}_2)_5$
 $-\text{NH-COO-CH}_3, -\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3, -\text{NH-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$
 $-\text{S}_x\text{-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$
 $-\text{SH}$

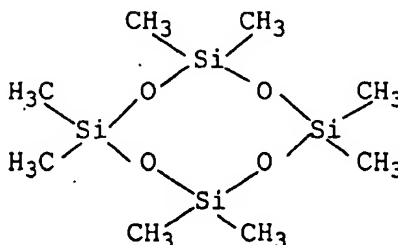
k) Silazane des Types



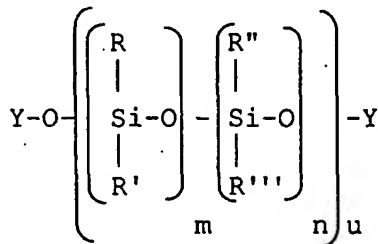
R = Alkyl

R' = Alkyl, Vinyl

l) Cyclische Polysiloxane des Types D 3, D 4, D 5 zum Beispiel Octamethylcyclotetrasiloxan = D 4



m) Polysiloxane beziehungsweise Silikonöle des Types



$$m = 0, 1, 2, 3, \dots \infty$$

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots \infty$$

$$u = 0, 1, 2, 3, \dots \infty$$

$$\text{Y} = \text{CH}_3, \text{H}, \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \quad n=1-20$$

$$\text{Y} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$$

$$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}, \text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$$

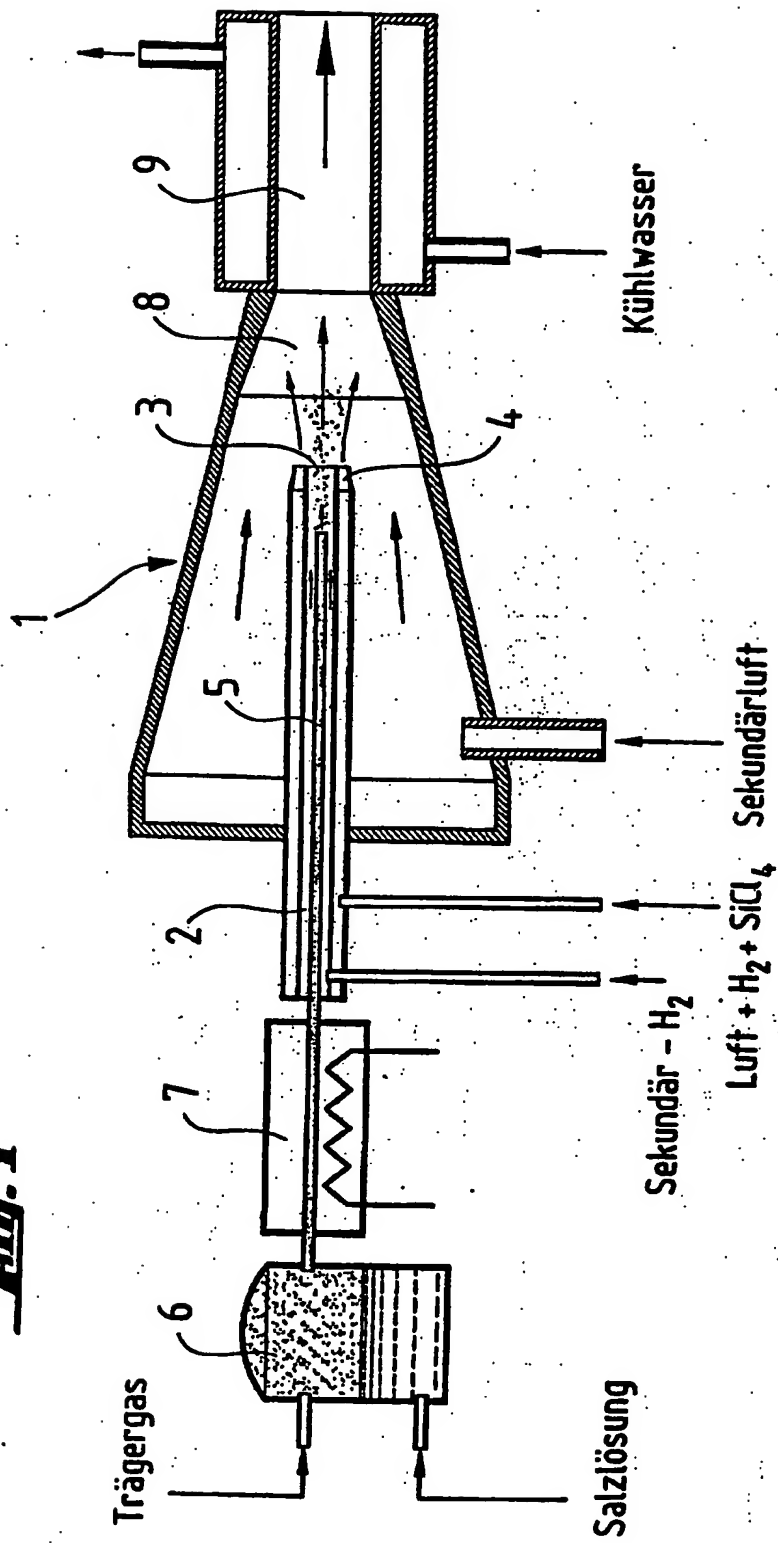
$$\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}) \quad n=1-20$$

R = Alkyl, Aryl, (CH₂)_n-NH₂, HR' = Alkyl, Aryl, (CH₂)_n-NH₂, HR'' = Alkyl, Aryl, (CH₂)_n-NH₂, HR''' = Alkyl, Aryl, (CH₂)_n-NH₂, H

4. Verfahren zur Herstellung der oberflächenmodifizierten Oxide gemäss Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** man mittels Aerosol dotiertes, pyrogen hergestellte Oxide in einem geeigneten Mischgefäß vorlegt unter intensivem Mischen die Oxide, gegebenenfalls zunächst mit Wasser und/oder Säure und anschließend mit einem Oberflächenmodifizierungs-reagens oder einem Gemisch aus mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht, gegebenenfalls 15 bis 30 Minuten nachmischt und bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 h temper.

5. Verwendung der oberflächenmodifizierten Oxide als Verstärkerfüllstoff.

Fig. 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.